

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-29362

(43)公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 4 B 35/628

C 0 4 B 35/00

B

H 0 1 B 3/00

H 0 1 B 3/00

H

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平9-200953

(22)出願日 平成9年(1997) 7月9日

(71)出願人 000204284

太陽誘電株式会社

東京都台東区上野6丁目16番20号

(72)発明者 久住 真也

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(72)発明者 斎藤 保

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(72)発明者 馬淵 徳之

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(74)代理人 弁理士 高野 則次

(54)【発明の名称】 セラミック原料粉体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 セラミック原料のスラリーを加熱乾燥させると、凝集体が生じ、乾燥後のセラミック原料粉体の粒子の径が大きくなった。

【解決手段】 セラミック原料のスラリーを凍結乾燥させ、凝集を抑制する。凍結乾燥後のセラミック原料粉体の粒子の径を制御するためにスラリーに対して電解質イオンを添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セラミック原料粉体を液体の中に分散させてスラリーを作る工程と、
前記スラリーを凍結乾燥する工程とを有することを特徴とするセラミック原料粉体の製造方法。

【請求項 2】 セラミック原料粉体を液体の中に分散させてスラリーを作り、このスラリーの中に pH 制御物質を加えてスラリー中に所望の凝集体を生じさせる工程と、

前記凝集体を含むスラリーを凍結乾燥する工程とを有することを特徴とするセラミック原料粉体の製造方法。

【請求項 3】 前記 pH 制御物質は、酢酸アンモニウム又は酢酸であることを特徴とする請求項 2 記載のセラミック原料粉体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業の属する技術分野】本発明は、セラミック電子部品等のためのセラミック成形体を得る時に使用するセラミック原料粉体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】セラミックコンデンサ、誘電体フィルタ等のセラミック電子部品のための焼結体を得る時には、まず、複数種類のセラミック原料粉体を分散剤を伴った水の中に混合分散させてスラリーを作り、このスラリーを乾燥することによって複数種類のセラミック原料の混合粉体を得る。次に、必要に応じて仮焼工程を介してセラミック原料の混合粉体の成形体を作り、この成形体を焼成して焼結体を得る。上記のスラリーの乾燥は、スプレードライヤーやドラムドライヤー等を使用した連続式乾燥方法、又はバットにスラリーを入れ、これを乾燥炉で加熱乾燥する方法、又はフィルタープレス等で脱水した後乾燥炉に入れて加熱乾燥する方法等で行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、セラミック原料の微粉化が進み、スラリーの高分散化が要求されている。しかし、微粉化されたセラミック原料は凝集力が大きく、スラリー乾燥時に乾燥凝集が生じ、微粉化の効果を十分に発揮させることができないことがある。例えば、微粉化されたセラミック原料を使用しているにも拘らず、スラリー乾燥後の粉体の粒子の径が凝集によって比較的大きくなり、高密度の成形体を得ることが困難になる。なお、スラリーを加熱乾燥する時に水が飛び、この際に表面張力に応じた向心力により粒子間距離が小さくなり、凝集が生じ易くなり、比較的大きな凝集体が生じる。また、従来のスラリーの加熱乾燥方法によっては凝集体の粒径の制御を行うことができなかった。従って、セラミック材料の成形体の密度を調整することが困難であった。

【0004】そこで、本願発明の第 1 の目的はスラリー

乾燥時における凝集を抑制することができる方法を提供することにある。本願発明の第 2 の目的は凝集を制御することができる方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決し上記第 1 の目的を達成するための発明は、セラミック原料粉体を液体の中に分散させてスラリーを作る工程と、前記スラリーを凍結乾燥する工程とを有するセラミック原料粉体の製造方法に係わるものである。上記第 2 の目的を達成するための発明は、セラミック原料粉体を液体の中に分散させてスラリーを作り、このスラリーの中に pH 制御物質を加えてスラリー中に所望の凝集体を生じさせる工程と、前記凝集体を含むスラリーを凍結乾燥する工程とを有するセラミック原料粉体の製造方法に係わるものである。なお、請求項 3 に示すように pH（水素イオン濃度指数）制御物質即ち電解質イオンを供給するための電解質として酢酸アンモニウム又は酢酸を使用することができる。

【0006】

【発明の効果】各請求項の発明によれば、スラリーを凍結乾燥するので、スラリーが凍結後に液体状態を経ない昇華により乾燥される。このため、粒子間距離が小さくならない状態を保った乾燥が可能になり、凝集が抑制され、乾燥後のセラミック原料粉体の粒子の径を小さくすることができる。これにより、密度の大きいセラミック成形体を作ることができる。また、請求項 2 及び 3 の発明によれば、pH の制御によってスラリー中の凝集体の大きさを制御することができ、このスラリー中の凝集体の大きさに基づいて乾燥後のセラミック原料粉体の粒子の径を制御することができる。これにより成形し易い粒径のセラミック原料粉体を得ることができる。

【0007】

【第 1 の実施例】次に、本発明の第 1 の実施例に係わるセラミック原料粉体の製造方法を説明する。まず、セラミック原料として比表面積 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ の炭酸バリウム (BaCO_3) 粉末 715 g と、比表面積 $16 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化チタン (TiO_2) 粉末 285 g を秤量し、これ等を樹脂ポットに入れ、これに純水 1000 cc 、分散剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩） 10 g を加え、更に混合攪拌用の直径 3 mm のジルコニア製ボールを 500 g 加え、樹脂ポットをボールミル架台に載せて 100 rpm で回転させながら 24 時間攪拌分散してスラリーを作った。このスラリーの pH は 8.4 であり、粘度は $0.02 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。

【0008】次に、スラリーをバットに移し、このバットをエタノールとドライアイスの入った容器に浸してスラリーを凍結させた。しかる後、凍結されたスラリーを真空乾燥機に入れて 10^{-2} torr で減圧し且つ約 80°C で乾燥させた。これにより、水分が昇華によって除去され、炭酸バリウムと酸化チタンの混合物から成る乾燥後

のセラミック原料粉体が得られた。この乾燥後のセラミック原料粉体の粒度分布をレーザー回折法によって測定し、平均粒径を求めたところ、 $0.38\mu\text{m}$ であった。

【0009】次に、凍結乾燥後のセラミック原料粉体を、大気中（酸性性雰囲気中）で 1100°C の仮焼を行い、チタン酸バリウムから成る仮焼後のセラミック原料粉体を得た。この仮焼後のセラミック原料粉体の比表面積を求めたところ、 $2.2\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0010】次に、樹脂ボット（ボールミル）に仮焼後のセラミック原料粉体と溶剤と有機バインダーとを入れて混合し、成形用スラリーを作り、周知のドクターブレード法で厚み $20\mu\text{m}$ のセラミック生シート（グリーンシート）を作製した。しかる後、このシートの密度を測定したところ、 $3.7\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

【0011】

【比較例】本発明に従うセラミック原料粉体及びセラミック生シートと従来方法に従うセラミック原料粉体及びセラミック生シートの比較を行うために、上述の第1の実施例におけるスラリーの凍結乾燥の代りにスラリーをバットに移して加熱乾燥炉に入れ、 150°C で加熱乾燥させた他は、第1の実施例と同一の方法で乾燥後のセラミック原料粉体、仮焼後のチタン酸バリウムから成るセラミック原料粉体及びセラミック生シートを作り、平均粒径、比表面積、シート密度を第1の実施例と同様に測定したところ、平均粒径は $0.55\mu\text{m}$ 、比表面積は $1.6\text{m}^2/\text{g}$ 、シート密度は $2.93\text{g}/\text{cm}^3$ であった。なお、凍結乾燥前のスラリーのpH及び粘度は第1の実施例と同一である。

【0012】第1の実施例と比較例とを対比すると、第1の実施例の凍結乾燥後のセラミック原料粉体の平均粒径は比較例よりも大幅に小さくなり、また、第1の実施例の比表面積及びシート密度は比較例よりも大幅に大きくなっていることが分かる。これは凍結乾燥によって凝集が抑制されたためである。

【0013】

【第2の実施例】第1の実施例におけるセラミック原料のスラリーにpHを制御するため電解質イオンとしてモル濃度が $0.075\text{mol}/\text{l}$ の酢酸アンモニウム液を添加し、pHが8.1、粘度が $0.08\text{Pa}\cdot\text{s}$ のスラリーを得た他は第1の実施例と同一の方法でセラミック原料粉体、仮焼後のセラミック原料粉体及びセラミック生シートを作った。なお、酢酸アンモニウム液の溶媒は水である。従って、 $0.075\text{mol}/\text{l}$ の酢酸アンモニウムは1リットルの水に酢酸アンモニウムを 0.075mol を加えたものである。

【0014】酢酸アンモニウムによるpH調整及び粘度調整した第2の実施例の乾燥後のセラミック原料粉体の平均粒径は $0.42\mu\text{m}$ であり、仮焼後のセラミック原料粉体の比表面積は $2\text{m}^2/\text{g}$ であり、セラミック生シートの密度は $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

【0015】第2の実施例のセラミック原料粉体の平均粒径は比較例のそれよりも小さいが、第1の実施例のそれよりは大きい。これは、第2の実施例によってスラリーのpHを低くし、スラリーの粘度を高めたためにスラリー中に凝集体が生じ、これが乾燥後のセラミック原料粉体の粒径に影響するからである。このようにpH調整によって粒径が変化するので、粒径を制御することが可能になり、成形の目的に適合した粒径又は成形し易い粒径のセラミック原料粉体を提供することができる。なお、第3の実施例におけるスラリーの粘度は前述した比較例のスラリー粘度よりも高い。この様に粘度が高いにも拘らず、乾燥後のセラミック原料粉体の粒径が比較例の粒径よりも小さいのは、凍結乾燥によって凝集が抑制されているからである。

【0016】

【第3の実施例】酢酸アンモニウムのモル濃度を変えてpH及び粘度を調整しても第2の実施例と同様な効果が得られることを確認するために、酢酸アンモニウムのモル濃度を $0.125\text{mol}/\text{l}$ 、 $0.20\text{mol}/\text{l}$ 、 $0.25\text{mol}/\text{l}$ の3段階に変えた他は第2の実施例と同一の方法でスラリー、凍結乾燥後のセラミック原料粉体、仮焼後のセラミック原料粉体及びセラミック生シートを作り、pH、粘度、平均粒径、比表面積、シート密度を第1及び第2の実施例と同様に測定した。この結果、酢酸アンモニウムのモル濃度が $0.125\text{mol}/\text{l}$ の場合には、pHが8、粘度が $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、平均粒径が $0.49\mu\text{m}$ 、比表面積が $1.95\text{m}^2/\text{g}$ 、シート密度が $3.4\text{g}/\text{cm}^3$ であった。また、酢酸アンモニウムのモル濃度が $0.20\text{mol}/\text{l}$ の場合には、pHが7.9、粘度が $0.11\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 、比表面積が $1.82\text{m}^2/\text{g}$ 、シート密度が $3.42\text{g}/\text{cm}^3$ であった。また、酢酸アンモニウムのモル濃度が $0.25\text{mol}/\text{l}$ の場合には、pHが7.85、粘度が $0.12\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 、比表面積が $1.84\text{m}^2/\text{g}$ 、シート密度が $3.35\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

【0017】

【第4の実施例】第2の実施例の酢酸アンモニウムの代りにモル濃度が $0.05\text{mol}/\text{l}$ の酢酸を使用した他は、第2の実施例と同一の方法でスラリー、凍結乾燥後のセラミック原料粉体、仮焼後のセラミック原料粉体、及びセラミック生シートを作り、pH、粘度、粒径、比表面積、セラミック生シートの密度を第1の実施例と同様に測定したところ、pHが7.2、粘度は $0.08\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、平均粒径は $0.48\mu\text{m}$ 、比表面積は $1.98\text{m}^2/\text{g}$ 、密度は $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

【0018】また、酢酸のモル濃度、pHの大きさ、及び粘度の大きさと凝集との関係を調べるために、第2の実施例の酢酸アンモニウムの代りにモル濃度 $0.10\text{mol}/\text{l}$ の酢酸を使用した他は、第2の実施例と同一の方

法でスラリー、凍結乾燥後のセラミック原料粉体、仮焼後のセラミック原料粉体、及びセラミック生シートを作り、pH、粘度、粒径、比表面積、密度を第1の実施例と同様に測定したところ、pHは6.3、粘度は1.7 Pa・s、平均粒径は0.58 μ m、比表面積は1.4 m²/g、密度は2.59 g/cm³であった。この結果から明らかなように、酢酸のモル濃度を0.1 mol/lとした場合には、平均粒径、比表面積、シート密度が比較例（従来例）とほぼ同一になる。従って、酢酸のモル濃度は0.1 mol/lよりも低いこと、またpHの値は6.3より大きいこと、また粘度は1.7 Pa・sよりも小さいことが望ましい。

【0019】

【変形例】本発明は上述の実施例に限定されるものでなく、例えば次の変形が可能なものである。

(1) 本発明は種々の組成のセラミックの製造に適用することができ、例えばABO、{ここでAはBa、Sr、Ba+Ca、Ba+Sr及びBa+Ca+Srから選択された1種、BはTi、Ti+Zr、Ti+R及びTi+Zr+Rから選択された1種（但しRはSc、Y、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、Tb、Tm、Lu等の1種以上の希土類元素である。）、Oは酸素を示す。}を主成分とするセラミックを作るための原料粉体の製造に適用できる。

(2) 各実施例では仮焼工程を設けたが、これを省いて成形体を作ることができる。